® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift 24 47 208 11

@

Aktenzeichen:

P 24 47 208.0

2 43) Anmeldetag:

3.10.74

Offenlegungstag:

15. 4.76

30

Unionspriorität:

**30 30 31** 

**64**)

Bezeichnung:

Korrosionsschutzmittel

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

@

Erfinder:

Weber, Wolfgang, Dr., 6232 Bad Soden; Schott, Martin, Dr., 6374 Steinbach; Schmid, Dieter, Dr., 6231 Schwalbach;

Kohlhaas, Rudolf, Dr., 6239 Fischbach

DT 24 47 208 A1

ORIGINAL INSPECTED

**9** 4.76 609 816/886

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Aktenzeichen:

HOE 74/F 284

1. Oktober 1974

Dr.Sp/MZ

### Korrosionsschutzmittel

Die Erfindung betrifft Überzugsmittel für Metalle, insbesondere Eisen und Stahl, mit antikorrosiven Eigenschaften. Bei der Beschichtung von Metallen, z.B. durch Anstriche, bringt man meist mehrere Schichten übereinander auf. Dabei kommt der zuerst aufgetragenen Schicht, der sog. Grundierung, eine besondere Bedeutung im Hinblick auf den Korrosionsschutz zu, da diese Schicht, (bzw. ihre Bestandteile), mit dem metallischen Untergrund reagieren und ihn passivieren kann, so daß ein Korrosionsangriff gehemmt oder verhindert wird. Eine Korrosionsgefahr besteht immer dann, wenn Sauerstoff und Wasserdampf durch die Beschichtung diffundieren. Diese Gefahr wird je nach der umgebenden Atmosphäre in der Wirkung noch verstärkt durch SO, (bzw. die daraus gebildete Schwefelsäure) und CO2. Um diese Gase weitgehend abzufangen bzw. die Diffusion bis zum metallischen Untergrund zu erschweren, bringt man auf den Grundanstrich noch eine oder mehrere zusätzliche Schichten auf (sog. Deckanstriche). Vielfach muß aber der Grundanstrich allein einen temporären Korrosionsschutz von mehreren Monaten gewährleisten, weil man zwar das Halbzeug (Bleche, Profile) grundiert, die Deckanstriche aber erst nach der Montage aufbringt.

Unter den Grundanstrichen auf unterschiedlicher Bindemittelbasis haben sich sog. Wash-Primer besonder bewährt. Diese enthalten als Hauptkomponente des Bindemittels Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyral, oft zusammen mit einem säurehärtenden Phenolharz, wobei außerdem im Anstrichmittel Phosphorsäure enthalten ist. Die Phosphorsäure wird entweder als alko-

holisch - wäßrige Lösung kurz vor der Verwendung des Anstrichmittels in dieses eingerührt (sog. Zweitopf-Primer) oder sie wird - meist in kleinerer Menge - schon bei der Herstellung in das Anstrichmittel eingearbeitet (sog. Eintopf-Primer). Solche Systeme enthalten außerdem als wesentlichen Bestandteil bestimmte Korrosionsschutzpigmente. Hierzu wurde anfangs nur Zinktetraoxichromat verwendet, später auch andere, als Korrosionsschutzpigmente bereits bekannte Substanzen, sei es allein, sei es in Kombination mit Zinktetraoxichromat. Unter solchen als Korrosionsschutzpigmente bekannten Substanzen sind auch Phosphate zu nennen, wie z.B. Chromphosphat und tert. Zinkphosphat. Beide Phosphate können auch nachträglich in solchen Primern entstehen, die neben Phosphorsäure Zinktetraoxichromat als Pigment enthalten.

Für manche Fälle, insbesondere in denen die Schutzüberzüge einer längeren Freibewitterung in Industrieatmosphäre standhalten müssen, ist jedoch die Schutzwirkung der bekannten Pigmente nicht ausreichend. Es bestand also die Aufgabe, Korrosionsschutzmittel mit verbesserter Wirksamkeit zu schaffen.

Es wurden nun Korrosionsschutzmittel mit einem Gehalt an Phosphaten gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Phosphate der allgemeinen Formel BaZn<sub>2-n</sub> M<sub>n</sub> <sup>II</sup> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten, wobei M<sup>II</sup> für mindestens eines der zweiwertigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen O und 0,8 insbesondere 0,1 und 0,6 steht.

Die erfindungsgemäßen Mittel bewirken einen sehr guten Korrosionsschutz. Dabei kann auch auf die Verwendung von Chromaten, die als krebserregend gelten, verzichtet werden. Ihre Wirkung wird jedoch verstärkt, wenn neben den genaunten BaZn-Phosphaten andere, schon bekannte Korrosions-

schutzpigmente wie z.B. Zinktetraoxichromat, Zinkgelb oder Zinkphosphat verwendet werden. Der Vorteil solcher Kombinationen liegt vor allem darin, daß eine längere Freibewitterung ohne Auftreten von Korrosionserscheinungen möglich ist. Dies ist von entscheidender Bedeutung bei den sogenannten Shop-Primern. Das sind Produkte die im Walzwerk auf die frisch entzunderte Stahloberfläche aufgebracht werden und die mindestens 6 Monate Freibewitterung aushalten sollen. Erst danach folgen die Deckanstriche.

Die erfindungsgemäßen Phosphate können auch in Korrosionsschutzmitteln eingesetzt werden, die keine Phosphorsäure enthalten. Ebenso kann das in Wash-Primern übliche Polyvinylbutyral durch andere Bindemittel ersetzt sein. Beispielsweise wurde eine gute korrosionsschützende Wirkung mit einem Korrosionschutzmittel erzielt, das Epoxidester als Bindemittel, jedoch keine Phosphorsäure enthielt. Jedoch sind auch alle anderen für Korrosionsschutzzwecke ver wendeten Bindemittel wie z.B. trocknende Öle, Alkydharze, Polyurethane, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, Epoxidharze, Polyamide, ungesättigte Polyesterharze, Polyvinylacetat, Polyvinyläther, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylsäureester, bituminöse oder silikatische Bindemittel (Basis Wasserglas) einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Streichen, Spritzen oder Tauchlackieren appliziert werden. Sie enthalten neben Pigmenten und gegebenenfalls Füllstoffen noch Bindemittel, insbesondere eines oder mehrere der oben erwähnten Bindemittel, insbesondere ein Polyvinylacetal wie z.B. Polyvinylbutyral. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu (Pigment + Füllstoff) mindestens o,1, vorzugsweise aber o,4 bis 3. Organische Bindemittel werden bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel sollen (bezogen auf den nicht flüchtiggen Anteil) 5 bis 60 Gew.-% vorzugsweise 8 bis 40 Gew.-%

BaZnMg- oder BaZnCo-Phosphate enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln enthaltenen Phosphate der allgemeinen Formel BaZn<sub>2-n</sub> M<sub>1</sub> II (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sind Mischkristalle, wobei in das Gitter des BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> anstelle von Zn je nach den Molverhältnissen bei der Herstellung unterschiedliche Mengen an Co oder Mg eingebaut werden. Das Zink läßt sich bis zu 40 Mol-% ohne Zerstörung des Gitters ersetzen. Verwendet man aber zur Herstellung Lösungen, die z.B. 50 Mol-% an Co<sup>++</sup> und 50 Mol-% an Zn<sup>++</sup> enthalten, so entstehen Gemische verschiedener Phosphate, deshalb läßt sich ein einheitliches BaZnCo(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in wäßriger Lösung nicht herstellen.

Die Herstellung des Bariumzinkphosphates, der Bariumzinkkobaltphosphate und der Bariumzinkmagnesiumphosphate erfolgt am besten durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung der
Chloride oder Nitrate durch Zugabe von Phosphorsäure und
anschließende Neutralisation z.B. mit Alkalilauge auf
pH 5,8-6,o. Während sich die Ausfällung von Bariumzinkphosphat auch bei Raumtemperatur einwandfrei durchführen
läßt, ist es zweckmäßig, die Bariumzinkkobaltphosphate und
Bariumzinkmagnesiumphosphate bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise 90°C zu fällen.

Die Metallphosphate können bei der Herstellung mit einem Wassergehalt von bis etwa 4 Gew.-% anfallen, von dem aber beim Trocknen die Hauptmenge leicht abgegeben wird. Es ist von Vorteil getrocknete Produkte einzusetzen, die einen Wassergehalt unter 0,5% haben.

Es entstehen feinkristalline Pulver, deren Teilchengröße unter 15 jum liegt, so daß sie direkt in Anstriche oder andere Beschichtungen als Korrosionsschutzpigment einge-arbeitet werden können. Bariumzinkphosphat und die Bariummagnesiumzinkphosphate sind weiß, haben aber nur geringe

Farbstärke. Letzteres gilt auch für die blau gefärbten Bariumzinkkobaltphosphate. Eine Verwendung als Farbpigment in organischen Überzügen wie z.B. Lacken kommt deshalb nicht in Frage. So ist beispielsweise der in Beispiel 6 beschriebene Anstrich weiß mit nur geringem Blaustich, obwohl dieses Korrosionsschutzmittel mehr BaZnCo-Phosphat als Titandioxid enthält. Man kann deshalb alle diese Substanzen als "unbunte" Korrosionsschutzpigmente bezeichnen; sie haben also den Vorteil, die Farbe eines bestimmten Korrosionsschutzmittels auch dann nicht wesentlich zu verändern, wenn die darin in größerer Menge eingearbeitet werden.

# Tabclle 1

Die eingesetzter Ba-Zn-Phosphate lassen sich durch die folgenden d-Werte (Netzebenenabstände in Å) ihrer Debyeogramme charakterisieren (die BaZnMg-Phosphate wurden zur Erhöhung der Kristallinität 4 Std. bei 600° getempert):

BaZn <sub>2-n</sub> Co <sub>n</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\operatorname{BaZn}_{2-n}\operatorname{Mg}_{n}(\operatorname{PO}_{4})_{2}$
(0 \( \) n \( \) 0.8)	(0.1 <u>⟨</u> n <u>⟨</u> o.8)
4,09 - 4,05	•
4,00 - 3,97	3,99 - 3,96
3,87 - 3,84	
3,59 - 3,57	•
3,34 - 3,32	
3,05 - 3,03	
3,01 - 2,99	3,04 - 2,995
2,75 - 2,73	•
2,65 - 2,64	2,65 - 2,64
2,22 - 2,195	2,23 - 2,205
	1,89 - 1,88

# Beispiel 1

Eintopf-Washprimer mit der gleichen Grundzusammensetzung und unterschiedlichen zusätzlichen Korrosionsschutzpigmenten (unter teilweisem Ersatz des Zinkgelbs) wurden hergestellt.

Die Washprimer wurden auf Tiefziehblech (Stahlblech) gespritzt. Die Trockenfilmstärke betrug 8-9 µm. Die Bleche wurden 1 Jahr der Freibewitterung ausgesetzt.

# Grundrezept:

2	Gew%	zusätzliches Korrosionsschutzpigment (A-D)		
2	tt	Zinkgelb		
2,6	.: W	Zinktetraoxichromat		
1,1	1)	Talkum		
1,1	11	Eisenoxidrot		
9,0	93	Polyvinylbutyral		
5,0	11	75%ige Lösung von nichtmodifiziertem		
		Phenolformaldehydharz in Butanol		
65,5	n	Isopropanol .		
10,0	17	Methylisobutylketon		
wurde	n 72 Sti	unden in der Kugelmühle gekugelt und nach		
Zugabe von				
1,0	Gew%	85%iger Phosphorsäure und		

0,7 " Wasser

weitere 4 Stunden bis zur vollständigen Durchmischung gekugelt.

Zusätzliches Korrosionsschutzpigment		% Verrostung nach 1 Jahr
A	BaZn <sub>1.8</sub> Co <sub>0.2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Q
В	BaZn <sub>1,8</sub> Co <sub>0,2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4 H <sub>2</sub> O	25 ·
C	CrPO <sub>4</sub> .3 H <sub>2</sub> O	50
D	Zinkgelb K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .3 ZnCrO <sub>4</sub> . Zn(OH) <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	25

Das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel, bei dem die herkömmlichen Korrosionsschutzpigmente Zinkphosphat oder Chromphosphat gegen Bariumzinkkobaltphosphat ausgetauscht sind, hat eine eindeutig bessere Korrosionsschutzwirkung.

# Beispiel 2

Das in Beispiel 1 eingesetzte Eariumzinkkobaltphosphat
BaZn<sub>1,8</sub>Co<sub>0,2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde wie folgt hergestellt:

In 280 1 Wasser werden 6,84 kg BaCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O gelöst. Nacheinander werden unter Rühren zugegeben: 1,63 kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O, 14,99 kg Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O und 10,55 kg Phosphorsäure 85%ig. Dann wird mit ca. 6c 1 20%iger Natronlauge ein pH-Wert von 5,8-6,0 eingestellt. Die Lösung wird auf 90° erhitzt und 6 Stunden gerührt. Das Produkt wird dann abgesaugt, gewaschen und bei 70°C 20 Stunden getrocknet. Danach beträgt der Wassergehalt ca. 0,4%. Man erhält ein feinkristallines blaues Pulver (Teilchengröße 15 µm) mit der Dichte 3,6.

### Beispiel 3

Unter Verwendung verschiedener Korrosionsschutzpigmente werden Shop-Primer mit jeweils gleicher Grundzusammensetzung hergestellt. Durch Eintauchen + Trocknen wurden auf Stahlblechen Schutzüberzüge erzeugt. Die Trockenfilmstärke betrug jeweils ca. 0.03 mm. Die getrockneten Bleche wurden dem Salzsprühtest nach ASTM B 117-64 ausgesetzt und die Unterrostung nach folgender Skala

1 - unverändert

2- - Anlauffarbe

3 - schwache Verrostung

4 - mittlere Verrostung

5 - starke Verrostung

geprüft.

# Grundzusammensetzung der Shop-Primer:

8.8 Gew.-% Korrosionsschutzpigment

1.1 " Talkum

1.1 " Eisenoxidrot

9.0 " Polyvinylacetat

6,5 Gew.-% 70%ige Lösung von nichtmodifiziertem
Phenolformaldehydharz in Butanol

1,0 " modifiziertes Urethanformaldehydharz

34,0 " Äthanol

26,0 " Methyläthylketon

10,5 " Toluol

2,0 " 85%ige Phosphorsäure 1:1 in Butanol

wurden 2 Stunden im Paintshaker geschüttelt.

# Ergebnis:

Korrosionsschutzpigment	Unterrostung nach 240 Stunden Salzsprühtest
BaZn <sub>2</sub> (PO <sub>h</sub> ) <sub>2</sub>	1
BaZn <sub>1,9</sub> Co <sub>0,1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1
BaZn <sub>1,8</sub> Co <sub>0,2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2
BaZn <sub>1,6</sub> Co <sub>0,4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1
BaZn, 4Co, 6(PO4)2	2
BaZn <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2
BaZn <sub>1.2</sub> Co <sub>0.8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3
BaZn <sub>1,2</sub> Co <sub>0,8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> "BaZnCo(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .0,56 H <sub>2</sub> O"	4
BaCo <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .1,2 H <sub>2</sub> O	5
zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4 H <sub>2</sub> O	1 4

Es zeigt sich auch hier die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel.

Bariumzinkphosphat und die Bariumzinkkobaltphosphate wurden analog Beispiel 2 hergestellt.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung des in Beispiel 3 eingesetzten Bariumzinkmagnesiumphosphats BaZn<sub>1,6</sub> Mg<sub>0,4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden 97,7 g BaCl<sub>2</sub>.2
H<sub>2</sub>O in 4 1 Wasser gelöst. Nacheinander werden unter Rühren
zugegeben: 41 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O, 190,4 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O und
150 g Phosphorsäure 85%ig. Dann wird die Lösung auf 90°C
erhitzt und der pH-Wert mit 20%iger Natronlauge auf 5,8-6,0
eingestellt. Nach 6 Stunden Rühren läßt man abkühlen, saugt
die Fällung ab und trocknet bei 80°C 20 Stunden. Danach be609816/0886

trägt der Wassergehalt 0,29%. Man erhält ein feinkristallines weißes Pulver (Teilchengröße <20 µm) mit der Dichte 3,4.

Auf analoge Weise werden auch das Phosphat BaZn<sub>1,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>(PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Dichte 3.7) sowie die Produkte BaZn<sub>1,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und BaZn<sub>1,2</sub>Mg<sub>0,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als weiße Pulver gewonnen.

# Beispiel 5

Zwei Shop-Primer A und B der folgenden Zusammensetzung wurden hergestellt und damit Stahlbleche (Tiefziehqualität) gespritzt.

Die Trockenfilmstärke betrug 20-30 µm.

Nach 6 Monaten Freibewitterung waren beide Gundierungen noch einwandfrei, d.h. sie zeigten keine Rostpunkte oder Ausblühungen, blätterten nicht ab und waren nicht unterrostet.

### Zusammensetzung:

malt . %)
•
ehydharz
iziertem anol
Butano1

# Beispiel 6

Ein Korrosionsschutzmittel der folgenden Zusammensetzung wurde hergestellt:

Damit wurden Anstriche auf Stahlblechen (Tiefziehblech) angefertigt (Trockenfilmstärke ca. 40 µm) und 1 Jahr der Freibewitterung in Industrieatmosphäre ausgesetzt. In dieser Zeit
ist praktisch keine Rostbildung aufgetreten (RO - 1 nach DIN
53210).

### Beispiel 7

Shop-Primer der Grundzusammensetzung von Beispiel 3 wurden mit verschiedenen Phosphaten der Formel BaZn<sub>2-n</sub>Mg<sub>n</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hergestellt und auf Stahlbleche mittels einer Lackschleuder aufgebracht. Die Trockenfilmstärke betrug ca. 20 µm. Die getrockneten Bleche wurden dem Salzsprühtest nach ASTMB 117-64 und dem Kesternichtest nach DIN 50018 (Kurzzeichen SFW 0,2 S) ausgesetzt. Die Beurteilung erfolgte nach der in Beispiel 3 angegebenen Skala.

### Ergebnis:

Korrosionsschutzpigment BaZn <sub>2-n</sub> Mg <sub>n</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Unterrostung Salzsprühtest 120 Std.	Unterrostung Kesternichtest 10 Runden
n = 0,1	3	2
n = 0,2	3	2,5
n = 0, 4	2	2,5
n = 0.8	3	3

### Patentansprüche:

- 1.) Korrosionsschutzmittel mit einem Gehalt an Phosphaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphate der allgemeinen Formel BaZn<sub>2-n</sub> M<sub>n</sub> II(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten, wobei M<sup>II</sup> für mindestens eines der zweiwertigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen O und O,8 steht.
- 2.) Mittel nach Anspruch 1, wobei n eine Zahl zwischen 0,1 und 0,6 bedeutet.
- 3.) Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel  $BaZn_{2-n}Co_n(PO_4)_2$  enthalten.
- 4.) Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel  $BaZn_{2-n}Mg_n(PO_4)_2$  enthalten.
- 5.) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel BaZn<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthalten.
- 6.) Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Bindemittel enthalten und das Gewichtsverhältnis Bindemittel: (Pigment+Füllstoff) mindestens 0,1 vorzugsweise 0,4 bis 3 beträgt.
- 7.) Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyvinylacetal als Bindemittel enthalten.
- 8.) Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyvinylbutyral als Bindemittel enthalten.
- 9.) Mittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Zusatz an Phosphorsäure enthalten.

- 10.) Phosphat der Formel  $BaZn_{2-n}^{Mg}g_{n}^{(PO_{4})}_{2}$  wobei n 0,1 bis 0,8 ist.
- 11.) Verwendung von Mitteln, die Polyvinylbutyral und daneben Phosphatøder Formel  $\operatorname{BaZn}_{2-n}\operatorname{M}_n^{\mathrm{II}}(\operatorname{PO}_4)_2$  enthalten, wobei M für mindestens eines der zweiwertigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen 0 und 0,8 steht, zur Erzeugung von Korrosicnsschutz-Überzügen auf Metallen.